

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 32 07 291 A 1

51 Int. Cl. 3:
C 08 L 23/02
C 08 J 3/08
C 10 M 1/28

21 Aktenzeichen: P 32 07 291.0
22 Anmeldetag: 1. 3. 82
43 Offenlegungstag: 8. 9. 83

DE 32 07 291 A 1

71 Anmelder:
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Penneweiß, Horst, Dipl.-Chem. Dr.; Schweder,
Roland; Tschepat, Wolfgang, 6100 Darmstadt, DE

Behördeneigentum

54 Konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymerisaten in zur Anwendung in Öladditiven geeigneten Trägermedien, ohne vorausgehendes Auflösen der Olefincopolymerisate, wobei man die Lösung eines Emulgators des Typs I

A-X I

worin A für Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierten Polyisopren-Sequenzen oder hydrierten Copolymeren aus Butadien/Isopren, und X aus Polyacrylat und/oder Polymethacrylat aufgebaute Sequenzen bedeutet, in einem Trägermedium (T) herstellt, welches die Olefincopolymerisate im wesentlichen nicht löst, die Sequenzen (X) jedoch löst und im Temperaturbereich zwischen 40 und 150° C unter Anwendung von Scherkräften die Olefincopolymerisate in der Lösung des Emulgators im Trägermedium (T) emulgiert. (32 07 291)

BEST AVAILABLE COPY

3207291

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emul-
sionen von Olefincopolymerisaten in zur Anwendung
in Öladditiven geeigneten Trägermedien, ohne
vorausgehendes Auflösen der Olefincopolymerisate,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß man die Lösung eines Emulgators des Typs I
- A - X I
- 15 worin A für Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierten
Polyisopren-Sequenzen oder hydrierten Copolymeren
aus Butadien/Isopren, und X aus Polyacrylat und/oder
Polymethacrylat aufgebaute Sequenzen bedeutet, in
20 einem Trägermedium T herstellt, welches die Olefin-
copolymerisate im wesentlichen nicht löst, die Se-
quenzen X jedoch löst und im Temperaturbereich zwi-
schen 40 und 150°C unter Anwendung von Scherkräften
die Olefincopolymerisate in der Lösung des Emul-
25 gators im Trägermedium T emulgiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Trägermedium die Olefincopolymerisate im
Temperaturbereich zwischen 40 und 150°C bis zu
30 einem Grad von 5 - 300 Gew.-% anquellen läßt.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Olefincopolymerisate an der Emulsion 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, beträgt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Emulgatoren der allgemeinen Formel I an der Emulsion 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, beträgt.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenzen A und X in den Emulgatoren der allgemeinen Formel I im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1 stehen.
6. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Emulsionen von Olefincopolymerisaten mit Dispergier-, Detergenz- und Stockpunktwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß auf die nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten OCP-Emulsionen weitere Monomere mit einem stickstoffhaltigen, funktionellen Rest, insbesondere Verbindungen der Formel V pfropfend aufpolymerisiert werden.

01.03.82

3207291

3

Konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten in einem Olefincopolymerisat nicht lösenden Trägermedium zur Verwendung als Schmieröladditive insbesondere zusammen mit Acrylharzen.
- Die beiden Polymerisatklassen, nämlich öllösliche Olefincopolymerisate (OCP), insbesondere Äthylen-Propylen-Copolymerisate, und öllösliche Polymere auf Basis von Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA) finden ausgedehnte Verwendung als Schmieröladditive, da sie das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Mehrbereichsmineralölen verbessern (VI-Verbesserer).
- 10 Neben der Verdickungswirkung wird von VI-Verbesserern genügende Scherstabilität erwartet. Weiter gehören eine gute Dispergier- bzw. Detergenzwirkung gegenüber Kaltschlamm und sich absetzenden Schmutz in den Motoren zu den erwünschten Eigenschaften von VI-Verbesserern. Beide Produktklassen
- 15 weisen Vorzüge und Nachteile auf. Die Polyolefine besitzen eine ausgezeichnete Verdickungswirkung, jedoch keine nennenswerte stockpunktserniedrigende Wirkung, so daß Stockpunktverbesserer zugesetzt werden müssen. Polyalkylmethacrylatezusatz verleiht den Mineralölen ein gutes Viskositätstemperaturverhalten und - bei genügend hoher Konzentration eine hervorragende Verschleißschutzwirkung. Hervorzuheben ist auch ihre stockpunkterniedrigende Wirkung.
- 20
- 25
- 30 Einer Kombination der beiden Polymerisattypen für den gleichzeitigen Einsatz in Mineralölen steht ihre Unverträglich-

lichkeit im Wege: Von der Technik werden Schmieröladditive in flüssiger Form (Mineralölbasis) gefordert, die einen möglichst hohen Polymerisatgehalt aufweisen. Die beiden Polymerisattypen sind jedoch nur solange ohne Schwierig-
5 keiten zusammen in Mineralöl löslich, als der eine Polymerisattyp mengenmäßig absolut dominiert. (Anteil des anderen Polymerisattyps höchstens ca. 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtpolymerisatgehalt). Beim Überschreiten dieser Grenze
10 kommt es zur Phasentrennung der Polymerisate, die bei hinreichend langer Lagerung zu Schichtenbildung führen kann.

Stand der Technik

In der DE-A 29 05 954 werden konzentrierte Polymerisatemul-
15 sionen aus zur VI-Verbesserung geeigneten Poly(meth)acrylaten (PAMA) und Olefincopolymerisaten (OCP) in Mineralöl gelehrt, wobei die Emulsion als kontinuierliche Phase Polyacrylate bzw. -methacrylate mit einem definierten, niedrigen Molgewichtsbereich, als disperse Phase ein OCP mit
20 einem hinsichtlich der Verdickungswirkung komplementären Molgewicht, ein Trägermedium das gegenüber PAMA als gutes Lösungsmittel und - aufgrund des darin gelösten PAMA - gegenüber dem OCP als wesentlich weniger gutes Lösungsmit-
25 tel wirkt und als stabilisierendes Mittel für die Phasenverteilung ein Pfropf- und/oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und Acryl- und/oder Methacrylsäureestern enthält. Das höchste gemäß der DE-A zu erzielende Verhältnis OCP zu PAMA beträgt 60 : 40 (Unteranspruch 4).
Im Trägermedium können noch Lösungsmittel mit geringer
30 Lösungswirkung für OCP, z.B. auf Ester- oder Alkoholbasis enthalten sein.

01.03.82

3207291

5

- 3 -

Ein wesentlicher Grund für die schlechte Löslichkeit liegt bei der OCP-Phase in deren Unverträglichkeit mit der PAMA-Phase, denn das im Trägermedium enthaltene Mineralöl löst beide Phasen etwa gleich gut, was zu einer annähernd gleichmäßigen Verteilung zwischen beiden Phasen führt.

Aufgabe

Auszugehen war von den Olefincopolymerisaten des Standes der Technik.

Die Lehre der DE-A 29 05 954 stellt eine auf das System OCP/PAMA in Mineralöl zugeschnittene Problemlösung dar, wobei man an die Einhaltung einer Reihe von Parametern gebunden war. Man bringt dabei im allgemeinen zunächst das in fester Form vorliegende OCP in Mineralöl in Lösung, dann wird der - meist in situ hergestellte - Emulgator, bestehend aus dem Ppropf- und/oder Blockpolymerisat aus OCP und (Meth)acrylsäureester zugesetzt. Die zur Stabilisierung der Phasen notwendige Menge an Emulgator soll 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat, nicht unterschreiten. Andererseits setzt ein hoher Anteil an Ppropfpolymerisat als Stabilisator/Emulgator die Wirksamkeit von VI-Verbesserern tendenzmäßig herab.

Es bestand nun die Aufgabe, konzentrierte Emulsionen von Olefincopolymerisaten zur Verfügung zu stellen, die eine wesentlich weitergehende Anwendbarkeit aufweisen als die des Standes der Technik. Auch hinsichtlich der Emulgatoren sollte ein höherer Grad an Flexibilität erreicht werden als bei den bekannten Systemen, wobei die benötigte Menge an Emulgator nach Möglichkeit zu reduzieren war. Weiter waren Vorteile zu erwarten, wenn es gelang, das OCP direkt, d.h.

ohne einen zwischengeschalteten Lösungsvorgang in eine konzentrierte Emulsion überzuführen. Die so entstandenen konzentrierten Emulsionen sollen mit Acrylharzen der zur VI-Verbesserung, Stockpunktserniedrigung usw. verwendeten Typen abmischbar sein, vorzugsweise sollen sie mit anderen Schmieröl-Additivkomponenten kompatibel sein.

Lösung

Zur Lösung der vorliegenden Aufgabe wird das Verfahren gemäß Anspruch 1 vorgeschlagen.
Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäß hergestellten, konzentrierten OCP-Emulsionen 20 - 65 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, an OCP:
Im Unterschied zum Stand der Technik handelt es sich bei dem zu verwendenden Trägermedium nicht um Lösungsmittel bzw. -Kombinationen, die aufgrund der darin gelösten Polyacrylsäure- bzw. -methacrylsäureester als schlechtes Lösungsmittel gegenüber der OCP-Phase wirken, sondern die geringe Löslichkeit resultiert ausschließlich aus den chemisch-physikalischen Eigenschaften des OCP-Polymeren und der Lösungsmittel selbst.

Die erfindungsgemäß wirksamen Emulgatoren entsprechen dem Typ I

A - X

I

worin A für ein Segment aus Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierten Polyisopren-Sequenzen oder hydrierten Copolymeren aus Butadien/Isopren besteht. Die erfindungsgemäß zu

01.03.82

3207291

7

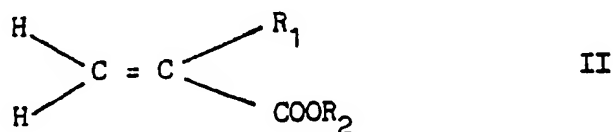
- 8 -

verwendenden Olefincopolymerisate entsprechend A sind an sich bekannt. Es handelt sich in erster Linie um aus Äthylen-, Propylen-, Butylen- oder/und weiteren α -Olefinen mit 5 - 20 C-Atomen aufgebaute Polymerisate, wie sie bereits als VI-Verbesserer empfohlen worden sind. Das Molekulargewicht liegt im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 16 44 941, DE-OS 17 69 834, DE-OS 19 39 037, DE-OS 19 63 039 und DE-OS 20 59 981 beschrieben. Sofern A ein Segment aus einem hydrierten Polyisopren darstellt, so sind käufliche Blockcopolymere auf der Basis eines selektiv hydrierten Polyisopren/Polystyrol (z.B. das Handelsprodukt SHELLVIS 50[®]) bevorzugt.

Besonders gut brauchbar sind Äthylen-Propylen-Copolymere; ebenfalls sind Terpolymere unter Zusatz der bekannten Terkomponenten, wie Äthyliden-Norbornen (vgl. Macromolecular Reviews, Vol. 10 (1975) möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Vernetzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil Sequenzpolymere mit Äthylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Äthylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 75 % für Äthylen und etwa 80 % für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Äthylen-Propylen-Copolymere.

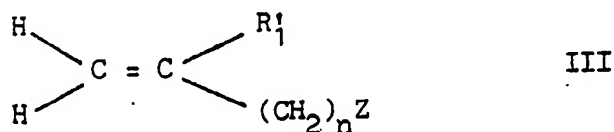
Das Segment X in Formel I besteht definitionsgemäß aus Polyacrylat- und/oder Polymethacrylat-Sequenzen, welche für

sich genommen, z.B. in Form eines entsprechenden Homo- oder Copolymerisats, im Trägermedium Z löslich sind. Das Segment X ist im allgemeinen zu mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-% (bezogen auf das Segment X) aufgebaut aus Monomeren der Formel II

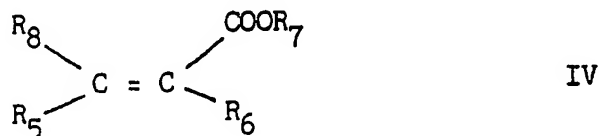


worin R_1 für Wasserstoff oder Methyl und R_2 für einen Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht. Im Segment X können ferner enthalten sein:

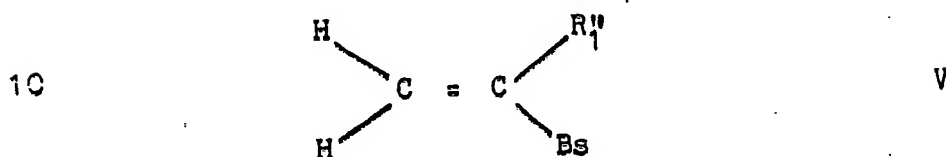
Monomere der Formel III



worin R_1' für Wasserstoff oder Methyl und Z einen $-\text{COR}_3-$ Rest, einen OCR_3 -Rest, einen $-\text{OR}_4$ -Rest oder ein Chloratom bedeutet und worin R_3 , R_4 für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für einen Phenylrest und n für 0 oder 1 steht, und/oder Monomeren der Formel IV



5 worin R_5 und R_8 Wasserstoff oder einen Rest $-COOR_7'$, R_6 , Wasserstoff oder einen Rest $-CH_2COOR_7''$ bedeuten mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel III zwei Estergruppen enthalten muß und worin R_7 , R_7' und R_7'' für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen. Das Segment X kann gegebenenfalls noch Anteile der Monomeren der Formel V enthalten



15 worin R_1'' die Bedeutung von R_1 besitzt und Bs für einen stickstoffhaltigen funktionellen Rest wie eine $-C\equiv N$ Gruppe, eine Gruppe $-CONR_9R_{10}$, worin R_9 und R_{10} für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, oder worin R_9 und R_{10} unter Einbeziehung des Stickstoffs einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden oder worin Bs

20 für einen (inerten) heterocyclischen Rest, insbesondere einen Pyridin-, Pyrrolidin-, Imidazol-, Carbazol-, Lactam-Rest bzw. alkylierten Derivaten derselben steht oder Bs die Bedeutung $-CH_2OH$ besitzt, oder worin Bs die Bedeutung



besitzt, worin Q für einen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R_{11} für $-OH$, für $-OR_7'''$ oder für einen Rest $-NR_8'R_9'$ steht, wobei

30 R_7''' , R_8' und R_9' die gleichen Bedeutungen wie R_7 , R_8 und R_9

besitzen, z.B. zusammen mit dem Stickstoffatom, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines weiteren Heteroatoms einen fünf- bis sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bilden.

- 5 Als Beispiele für Monomeren der Formel III und IV seien besonders genannt Styrol, α -Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylmethylketon, Vinylisobutyläther, Allylacetat, Allylchlorid, Allylisobutyläther, Allylmethylketon, Dibutylmaleinat, Dilaurylmaleinat, Di-
- 10 butylitaconat.
- Der Anteil der Monomeren der Formeln III - V am Segment X liegt im allgemeinen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 20 Gew.-%, (bezogen auf die Monomeren des
- 15 Segments X). Der Anteil der Monomeren der Formel V am Segment X wird im allgemeinen 20 Gew.-% nicht überschreiten, in der Regel liegt er bei 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%.
- Im einzelnen wird das Segment X nach Anteil und Zusammensetzung zweckmäßigerweise im Hinblick auf die gewünschte,
- 20 technische Funktion gewählt werden. So wird das Segment X wie auch das Segment A bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen, um optimale Eignung als Viskositätsindex-Verbesserer bei Mineralölen zu besitzen. Die Stabilität der Emulsion ist besonders gut, wenn das Molgewicht des
- 25 Segments A mindestens gleich dem Molgewicht des zu emulgierenden OCP und das Molgewicht des Einzelsegments X größer 20 000 ist.
- Im vorliegenden Falle soll die Forderung erfüllt sein, daß auch das Segment X ausreichende Löslichkeit in Mineralölen
- 30 besitzt. Der Anteil der polaren Monomeren der Formel V, wird in diesem Falle 20 Gew.-% nicht überschreiten, vorzugsweise liegt er bei 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die

01.05.66

3207291

11

- 9 -

Monomeren des Segments X), besonders bevorzugt bei 0 bis 5 Gew.-%. Als Monomeren der Formel V seien C- und N-Vinylpyridin sowie Vinylpyrrolidin, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol, Vinylimidazol, insbesondere die N-Vinylverbindungen
5 genannt, ebenso die Hydroxy- und Dialkylaminoalkylester der Acryl- bzw. der Methacrylsäure, speziell Dimethylaminoäthyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Hydroxyäthyl(meth)acrylat.

Die Segmente A und X in Formel I stehen im allgemeinen im
10 Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen konzentrierten OCP-Emulsionen den Emulgator AX in Konzentrationen von
15 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. Falls die erfindungsgemäßen konzentrierten Emulsionen für andere Anwendungszwecke vorgesehen sind als VI-Verbesserer, kann das Segment X in entsprechender Weise an die vorgesehene Verwendung angepaßt sein.

20

Herstellung der Emulgatoren

Der Emulgator wird in der Regel in einer gesonderten Stufe vorab hergestellt. Die Verfahren zur Herstellung geeigneter
25 Emulgatoren vom Typ A - X sind an sich bekannt. So kann z.B. nach der Methode der Übertragungspfpfropfung vorgegangen werden: (Vgl. auch Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. 14/1, S. 114, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews, Vol. 16, Interscience (1967)).

30

Dazu stellt man eine 10 - 20 %ige Lösung eines OCP in einem geeigneten, unter Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmittel her. Vorteilhafterweise verwendet man ein Lösungsmittelsystem, in dem gelöst der Emulgator beim vorliegenden Verfahren dem Trägermedium ohne weiteres zugefügt werden kann. Dies erfordert einen Siedepunkt, der oberhalb der Verfahrenstemperatur liegt. Als Lösungsmittel kommen z.B. Butylacetat, Trimethyladipinsäureoctylester, Pentaerythrittetraadipinsäureester u.ä. in Frage. Zu diesen Lösungen gibt man die Monomeren der Formel II bis V in den angegebenen Verhältnissen und polymerisiert unter Zusatz eines oder mehrerer, vorzugsweise peroxidischer Radikal-Initiatoren bei Temperaturen von 60 - 150°C innerhalb von gewöhnlich 4 - 8 Stunden. Anzustreben ist ein möglichst vollständiger Umsatz. Vorzugsweise finden Perester wie tert.-Butylperoctoat Verwendung. Die Initiatorkonzentration richtet sich nach der Zahl der gewünschten Pfropfstellen und dem gewünschten Molekulargewicht des Segments X. Im allgemeinen liegt die Initiatorkonzentration zwischen 0,2 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat. Gegebenenfalls können zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts der Segmente X noch Regler mitverwendet werden. Als Regler eignen sich z.B. Schwefelregler, insbesondere mercaptogruppenhaltige Regler, z.B. Dodecylmercaptan. Die Konzentrationen an Reglern liegen im allgemeinen bei 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat. Eine weitere Methode zur Herstellung der Emulgatoren der Formel I stellt die Hydroperoxidation eines OCP als ersten Schritt dar. Die auf diese Weise gebildeten, kettenständigen Hydroperoxidgruppen können in einer folgenden Stufe die Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren initiieren. (Vgl. H.A.J. Battaerd; G.W. Tregear, Polymer Reviews loc.cit.).

01.03.82

13
- 11 -

Ein Verfahren zur Herstellung von geeigneten Blockpoly-
merisaten besteht z.B. in der anionischen Polymerisation.
Dabei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man Isopren
bzw. Butadien mit einem geeigneten anionischen Initiator
5 (z.B. metallorganische Verbindung) polymerisiert und die
"lebenden" anionischen Kettenenden mit z.B. Alkylmethacrylat
umsetzt. Die so hergestellten Polymerisate werden anschließend
unter Bedingungen hydriert, unter denen die vorhandenen
funktionellen Gruppen nicht angegriffen werden. Bezüglich
10 Einzelheiten der Herstellung sei auf die einschlägige
Literatur verwiesen, z.B. Houben-Weyl, Methoden der
Org. Chemie, 14/1, S. 110ff.; Block Copolymers, D.C. Allport,
W.H. Janes, Appl. Sci. Publishers Ltd., London, 1973; Graft
Copolymers, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews
15 Vol. 16 (1967); Block and Graft Polymers, W.J. Burlant,
A.S. Hoffmann, Reinhold Publishers Corp., New York, 1960.

Trägermedium T

20 Als flüssiges Trägermedium wird definitionsgemäß ein solches
verwendet, das die Olefinecopolymerisate im Temperaturbereich
zwischen 40 und 150°C zu einem Grad von 5 - 300 Gew.-% an-
quellen läßt ("Quellungsgrad"). Der "Quellungsgrad" ist dabei
wie folgt definiert: Ein OCP-Film von 1 mm Dicke, 2 cm Länge
25 und 0,5 cm Breite bekannten Gewichts, wird bei einer definier-
ten Temperatur (s. unten) - im beispielhaft belegten Falle
bei 90°C - eingetaucht und 24 Stunden lang isotherm gelagert,
mit der Pinzette der Lösung entnommen, mit einem Filterpapier
vom anhaftenden Quellungsmedium befreit und unmittelbar an-
30 schließend ausgewogen. Als Maß der Quellung wird die Gewichtszu-
nahme in Prozent - bezogen auf das Ausgangsgewicht - definiert.
Die Quellungsmessung soll bei der Temperatur, bei der die kon-

zentrierte OCP-Emulsion hergestellt werden soll, durchgeführt werden. Erfindungsgemäß soll bei dieser Temperatur die Quellung 5 -300 % betragen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Kriteriums ist, daß unter den vorstehend
5 angegebenen Bedingungen die maximale Quellung des OCP erreicht ist.

Die erfindungsgemäß als flüssiges Trägermedium verwendbaren Lösungsmitteln sollen inert und im ganzen unbedenklich
sein. Trägermedien, die die genannten Bedingungen erfüllen,
10 gehören z.B. zur Gruppe der Ester und/oder zur Gruppe der höheren Alkohole. In der Regel enthalten die Moleküle der als Trägermedium in Frage kommenden Verbindungstypen mehr als 8 Kohlenstoffatome pro Molekül.

15 Hervorzuheben sind in der Gruppe der Ester: Phosphorsäure-ester, Ester von Dicarbonsäuren, Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen, Ester von Neopentylpolyolen mit Monocarbonsäuren. (Vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 15, S. 287-292, Urban
20 & Schwarzenberg (1964)). Als Ester von Dicarbonsäuren kommen einmal die Ester der Phthalsäure in Frage, insbesondere die Phthalsäureester mit C₄ bis C₈-Alkoholen, wobei Dibutylphthalat und Dioctylphthalat besonders genannt seien, sodann die Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere
25 die Ester geradkettiger Dicarbonsäuren mit verzweigt-kettigen primären Alkoholen. Besonders hervorgehoben werden die Ester der Sebazin-, der Adipin- und der Azelainsäure, wobei insbesondere die 2-Äthylhexyl-, Isooctyl-3,5,5-Trimethylester, sowie die Ester mit den C₈-, C₉- bzw. C₁₀-Oxoalko-
30 holen genannt werden sollen.

01.03.82

15
- 13 -

Besondere Bedeutung besitzen die Ester geradkettiger primärer Alkohole mit verzweigten Dicarbonsäuren. Als Beispiele seien die alkylsubstituierte Adipinsäure, beispielsweise die 2,2,4-Trimethyladipinsäure genannt.

- 5 Als Alkoholkomponente kommen mit Vorteil z.B. die vorstehend genannten Oxo-Alkohole in Frage. Als Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen seien die Di-Ester mit Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol bis zum Dekamethylenglykol, ferner mit Dipropylenglykol als
- 10 Alkoholkomponenten hervorgehoben. Als Monocarbonsäuren seien die Propionsäure, die (Iso)buttersäure sowie die Pelargonsäure spezifisch erwähnt - genannt sei beispielsweise das Dipropylenglykoldipelargonat, das Diäthylenglykoldipropionat - und Diisobutytrat sowie die entsprechenden
- 15 Ester des Triäthylenglykols, sowie der Tetraäthylenglykol-di-2-äthylhexansäureester.

- Es sei erwähnt, daß auch Gemische aus den vorstehend beschriebenen Lösungsmitteln für das Trägermedium in Frage
- 20 kommen. Der Anteil des Trägermediums an der konzentrierten Polymerisatemulsion beträgt in der Regel 79 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise unter 70, speziell 60 bis 40 Gew.-%.

Gewerbliche Verwertbarkeit

25

Die erfindungsgemäßen konzentrierten Emulsionen von Olefin-copolymeren in einem Trägermedium können mit weiteren Monomeren, wie z.B. den bei der Herstellung der Emulgatoren unter den Formeln II, III, IV und V definierten Monomeren

30 gepfropft werden.

Besonders genannt seien z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyl-
ester wie Vinylacetat, Ester der Acryl- und/oder Methacryl-
säure mit $C_1 - C_{30}$ -Alkoholen, letztere speziell im Hinblick
auf die Anwendung als VI-Verbesserer. Besonders wichtig ist
5 in diesem Zusammenhang auch die Pfropfung mit den polaren
Monomeren der Formel V, speziell mit N-Vinylpyrrolidon,
N-Vinylimidazol, N-Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, 2-Dime-
thylaminoethylmethacrylat. Man erreicht dabei neben einer
Verbesserung der Stabilität noch zusätzliche erwünschte
10 Eigenschaften, wie stockpunktverbessernde sowie Dispergier-/
Detergent-Wirkung. Weiterhin können die OCP-Dispersionen
mit dem Polymertyp, der dem löslichen Emulgatoranteil (X in
AX) entspricht, abgemischt werden, wobei diese Polymeren
dann in die kontinuierliche Phase gehen. Die bevorzugte
15 Anwendung finden die erfindungsgemäßen konzentrierten OCP-
Emulsionen auf dem Gebiet der VI-Verbesserer, jedoch bietet
sich ihre Verwendung auch auf weiteren Gebieten der Technik
an. Konzentrierte, dispergierwirksame OCP-Dispersionen mit
Stockpunktwirkung gab es bisher auf dem Markte nicht, son-
20 dern lediglich verdünnte Lösungen (maximal 15 %lg) der
Olefincopolymerisate in Mineralöl.
Die erfindungsgemäßen, konzentrierten OCP-Emulsionen sind
besonders interessant, wenn sie mit den Monomeren der
Formel V gepfropft worden sind. In dieser Form stellen sie
25 dem Stand der Technik überlegene Öladitive mit Disper-
gier-, Detergenz- und Stockpunktwirkung dar. Verglichen
mit Olefinpfropfpolymerisaten, die in Lösung erzeugt
worden sind, kann man erfindungsgemäß höhere Pfropfaus-
beuten erzielen. Der Pfropfschritt kann z.B. ohne den
30 bisher üblichen, sachlich bedingten Aufwand durchgeführt
werden, indem man analog der Pfropfung in Lösung arbeitet.
(Vgl. Houben-Weyl, loc.cit.).

01.03.82

17
- 15 -BeispieleI. Herstellung der Emulgatoren vom Typ AX

3 Herstellung eines Emulgators AX1

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

- 10 280 g Pentaerythrit-tetra-caprinsäureester
 84 g Äthylen-Propylenocopolymerisat
 (50 % Äthylen; $\overline{M}_w = 80\,000$; $U = 0,8$)
 40,4 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches

15 Nach Lösen unter Stickstoffatmosphäre bei 95°C werden 4 g tert.-Butylperoctoat zugegeben. Dann wird über einen Zeitraum von 3,5 Stunden ein Gemisch aus

- 236,5 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 59,1 g Methacrylsäuremethylester
 11,8 g tert.-Butylperoctoat

20 gleichmäßig zudosiert.

2 Stunden nach Zulaufende wird mit 0,84 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.

Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Man erhält eine klare, viskose Lösung. Polymerisatgehalt: 60 Gew.-%.

25 Viskosität bei 100°C : $1\,200\text{ mm}^2/\text{s}$

Viskosität (3 %ig in Mineralöl $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3\text{ mm}^2/\text{s}$):

100°C : $7,06\text{ mm}^2/\text{s}$

40°C : $42,00\text{ mm}^2/\text{s}$

VI_B : 128

30

***) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51382

18
- 16 -

Herstellung eines Emulgators AX2

In einem 1 l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer
(Rührer/Behälterdurchmesser Verhältnis = 0,7), Thermo-
5 meter, Rückflußkühler, werden 84 g Äthylen-Propylenco-
polymerisat (50 % Äthylen, $\bar{M}_w = 80\ 000$, $U = 0,8$)
in 280 g Butylacetat bei 100°C gelöst. Nach dem Lösen
werden 40,4 g einer Mischung aus 70 % Methacrylsäure-
methylester und 30 % Acrylsäurebutylester unter
10 Stickstoffatmosphäre zugegeben. Bei 100°C wird 1 g
tert.-Butylperoctoat zugesetzt und in einem Zeitraum
von 3,5 Stunden ein Gemisch aus

207,5 g Methacrylsäuremethylester
15 88,8 g Acrylsäurebutylester
3 g tert.-Butylperoctoat

gleichmäßig zudosiert. Zwei Stunden nach Zulaufende
wird mit 0,7 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.
20 Gesamtpolymerisationszeit: 8 Stunden.

Man erhält eine trübe, viskose Lösung.
Polymerisatgehalt: 60 Gew.-%.

25

30

01.03.82

15
- 17 -II. Herstellung der Emulsionen.Beispiel 1

5 Trägermedium : Dibutylphthalat
OCP-Quellung : 20 % bei 90°C
Emulgator: AX1

10 In einem 1 l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer
(Verhältnis Rührer/Behälterdurchmesser = 0,7, 2 Strom-
brecher, Rührerdrehzahl ca. 450 Upm) werden 342 g
Dibutylphthalat und 37,5 g Emulgator AX1 vorgelegt. Dann
werden unter Rühren bei 110°C unter N₂-Atmosphäre 370,5 g
15 granuliertes OCP (1/1-Gemisch aus Äthylen/Propylen-Copo-
lymerisat mit 70 % bzw. 50 % Äthylen beide thermisch-
oxidativ abgebaut von $\overline{M}_w \approx 150\ 000$ auf $\overline{M}_w \approx 100\ 000$)
portionsweise zugegeben. Dispergierzeit 4 - 5 Stunden.
Danach gibt man 26,8 g 2-Dimethylaminoäthylmethacrylat zu
und pfropft bei 100°C unter Zusatz von 1 g tert.-Butyl-
20 peroctoat. Jeweils nach 1 Stunde wird zweimal mit
je 0,5 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Dann gibt
man ein Gemisch aus 116 g Methacrylsäureester eines
C₁₂-C₁₈-Alkoholgemisches und 81,3 g Dibutylphthalat zu
und polymerisiert wiederum bei 100°C unter Zusatz von 1,3 g
25 tert.-Butylperoctoat. Jeweils nach 1 Stunde wird mit 0,67 g
tert.-Butylperoctoat zweimal nachgefüttert.
Man erhält eine trübe, viskose Emulsion. Im Phasenkon-
trastmikroskop sind runde OCP-Teilchen mit 1 - 10 µm
Durchmesser zu erkennen.

30

Polymerisatgehalt: 55 Gew.-%

Viskosität bei 5 s^{-1} Schergefälle:

25°C: 4 300 mm^2/s

40°C: 1 750 mm^2/s

5 60°C: 1 000 mm^2/s

100°C: 1 250 mm^2/s

N-Gehalt im isolierten Polymerisat: 0,23 Gew.-%.

Viskosität (2,6 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):

100°C: 14,83 mm^2/s

10 40°C: 102,20 mm^2/s

VI_B : 154

SSI^{***}) (2,6 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$): 44

Stockpunkt (2,6 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$): -34°C

15

Asphaltentest bei

0,025 / 0,05 / 0,075 / 0,1 / 0,125 / 0,15 % Additivzusatz

- + + + + +

20

Beispiel 2

Trägermedium : t-Amylalkohol

OCP-Quellung : 92 % bei 90°C

25

Emulgator: AX1

In einem 1 l Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer

(Verhältnis Rührer/Behälterdurchmesser = 0,7, 2

Strombrecher, Rührerdrehzahl ca. 450 Upm) werden 70 g

30

Emulgator AX1 und 200 g t-Amylalkohol bei 90°C vorge-

legt. Unter Rühren werden portionsweise 250 g granu-

liertes OCP (Äthylen/Propylenpolymerisat mit 70 %

***) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungs-
wirkung in % bei Scherstabilitätsprüfung) nach DIN 51382

01.03.82

21
- 19 -

Athylen thermisch-oxidativ von $\bar{M}_w \approx 150\,000$ auf $\bar{M}_w \approx 100\,000$ abgebaut) zugegeben. Dispergierzeit 4 - 5 Stunden. Man erhält eine weiße Emulsion. Im Phasenkontrastmikroskop erkennt man runde OCP-Teilchen mit 1 - 5 μm Durchmesser.

Polymerisatgehalt: 56,2 %.

Viskosität (25°C / Schergefälle 5s^{-1}): 4 660 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle 5s^{-1}): 12 200 mPas

10 Beispiel 3

Trägermedium : Propylacetat

OCP: wie in Beispiel 2

OCP-Quellung : 65 % bei 90°C

15 Emulgator: AX1

Apparatur wie in Beispiel 2.

Temperatur: 80°C

20 50 g Emulgator AX1 werden mit 340 g Propylacetat vorgelegt und unter Rühren portionsweise 255 g granuliertes OCP zugegeben. Man erhält eine weiße, niedrigviskose Emulsion mit OCP-Teilchendurchmessern von 1 - 10 μm .

25

Viskosität (25°C / Schergefälle 5s^{-1}): 30 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle 5s^{-1}): 76 mPas

30

Beispiel 4

Trägermedium : Äthylenglykolacetat
OCP-Quellung : 23 % bei 90°C
5 Emulgator: AX2

Apparatur wie in Beispiel 2.
Temperatur: 110°C

10 Es werden 70 g Emulgator AX2, 72 g Butylacetat und 200 g
Äthylenglykolacetat in dem Witt'schen Topf vorgelegt.
Unter Stickstoffatmosphäre werden portionsweise 330 g
granuliertes OCP zugegeben. Dispergierzeit ca. 4 - 5
Stunden.

15 Man erhält eine weiße Emulsion mit runden OCP-Teilchen
von 1 - 5 µm Durchmesser.
Polymerisatgehalt: 55,4 %
Viskosität (25°C / Schergefälle 5s⁻¹): 706 mPas
Viskosität (40°C / Schergefälle 5s⁻¹): 1720 mPas

20

Beispiel 5

Trägermedium : Hexamethylphosphorsäuretriamid
OCP-Quellung : 21 % bei 90°C

25 Emulgator: AX2

OCP wie in Beispiel 2

Apparatur wie in Beispiel 2

Temperatur: 110°C

30

01.03.82

23

- 21 -

110 g Emulgator AX2 und 180 g Hexamethylphosphorsäure-
triamid werden im Witt'schen Topf vorgelegt und 260 g
granuliertes OCP portionsweise zugegeben. Dispergierzeit
4 - 5 Stunden.

5 Man erhält eine graue Emulsion. Teilchendurchmesser des
dispergierten OCP 1 - 5 μm .

Polymerisatgehalt: 59,3 Gew.-%

Viskosität (25°C / Schergefälle 5s^{-1}): 4460 mPas

Viskosität (40°C / Schergefälle 5s^{-1}): 4320 mPas

10

15

20

25

30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)